

## ORGANIC POLYISOCYANATE AND PREPARATION THEREOF

Publication number: JP59095259

Publication date: 1984-06-01

Inventor: KAMIYANAGI KAORU; MINAMI YOSHINOBU;  
KOMATSU KAZUO

Applicant: ASAHI CHEMICAL IND

Classification:

- international: C08G18/00; C07C67/00; C07C239/00; C07C275/28;  
C07C275/62; C08G18/02; C08G18/70; C08G18/73;  
C08G18/78; C08G18/79; C09D175/00; C08G18/00;  
C07C67/00; C07C239/00; C07C275/00; C09D175/00;  
(IPC1-7): C07C127/24; C08G18/02; C08G18/79;  
C09D3/72

- european:

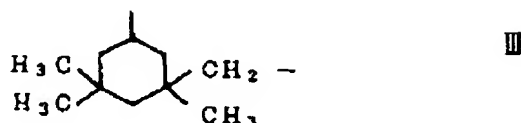
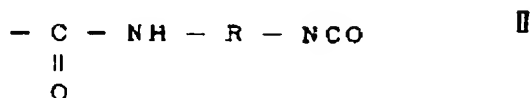
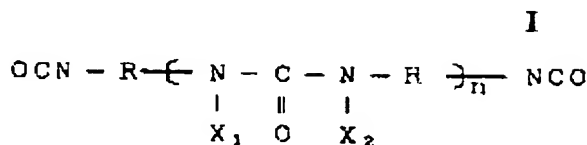
Application number: JP19820203856 19821120

Priority number(s): JP19820203856 19821120

Report a data error here

## Abstract of JP59095259

NEW MATERIAL: A compound of formula I [either one of X<sub>1</sub> and X<sub>2</sub> is a group of formula II, and the other is H; R is partially a bifunctional residue of formula III, and the rest is hexamethylene; n is an integer 1-5]. USE: A non-yellowing organic polyisocyanate, useful as molded expanded molded articles, paints, adhesives, etc., and having improved initial drying property and physical properties of coating films. PROCESS: At least 5mol diisocyanate component consisting of a mixture of isophorone diisocyanate with hexamethylene diisocyanate is added to one mole biuret forming agent and reacted therewith at 70-200 deg.C. The unreacted diisocyanates are then removed from the reaction mixture to give the aimed compound of formula I. The molar ratio between the isophorone diisocyanate and the hexamethylene diisocyanate in the mixed diisocyanate is preferably within (1:9)-(9:1) range. Water, tert-butyl alcohol or an aliphatic primary amine, etc. is used as the biuret forming agent.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平4-71908

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>C 07 C 275/62  
C 08 G 18/00  
18/70

識別記号

NFG  
NDL

庁内整理番号

6917-4H  
7602-4J  
7602-4J

②④公告 平成4年(1992)11月16日

発明の数 2 (全7頁)

⑭発明の名称 有機ポリイソシアネート及びその製造方法

⑯特 願 昭57-203856

⑰公 開 昭59-95259

⑱出 願 昭57(1982)11月20日

⑲昭59(1984)6月1日

⑳発 明 者 上 柳 薫 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内  
 ㉑発 明 者 南 義 信 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内  
 ㉒発 明 者 小 松 和 郎 宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内  
 ㉓出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
 ㉔代 理 人 弁理士 阿 形 明  
 ㉕審 査 官 小 沢 菊 雄

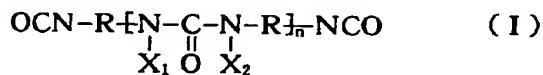
㉖参考文献 特開 昭49-134629 (JP, A) 特開 昭49-89797 (JP, A)  
 特開 昭57-78460 (JP, A) 特公 昭55-19723 (JP, B 2)

1

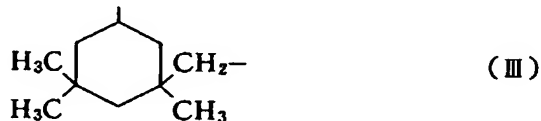
2

## ⑳特許請求の範囲

## 1 一般式

(式中のX<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>の一方が一般式

で示される残基、他方が水素原子であり、式中に 10  
 存在する各Rの一部は式



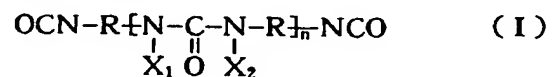
で示される二価の残基、残りは式



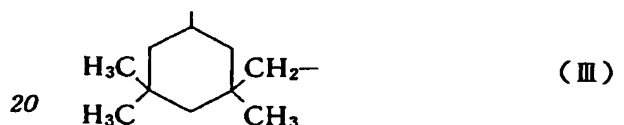
で示されるヘキサメチレン基であり、nは1~5  
 の整数である)

で表わされ、かつ式中のRにおける式(III)で示  
 される二価の残基と式(IV)で示されるヘキサメ  
 チレン基のモル比が1:9ないし6:4の範囲に  
 あることを特徴とする有機ポリイソシアネート。

2 ビウレット化剤1モルに対し、イソホロンジ  
 イソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネー  
 トとのモル比1:4ないし4:1の混合物から成  
 るジイソシアネート成分少なくとも5モルを加  
 え、70~200℃において反応させたのち、未反応  
 のジイソシアネート成分を除去することを特徴と  
 する、一般式

(式中のX<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>の一方が一般式

15 で示される残基、他方が水素原子であり、式中に  
 存在する各Rの一部は、式



で示される二価の残基、残りは式



で示されるヘキサメチレン基であり、nは1~5

の整数である)

で表わされ、かつ式中のRにおける式(Ⅲ)で示される二価の残基と式(Ⅳ)で示されるヘキサメチレン基のモル比が1:9ないし6:4の範囲にあることを特徴とする有機ポリイソシアネートの製造方法。

#### 発明の詳細な説明

本発明は、耐候性に優れた塗膜を形成しうる新規な速乾性有機ポリイソシアネート及びその製造方法に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、その分子構造中にヘキサメチレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネートから誘導される残基を含むビウレット型ポリイソシアネート及びその製造方法に関するものである。

有機ジイソシアネートと水、トリメチロールプロパンなどの反応によつて得られる有機ポリイソシアネートは、活性水素含有化合物とともに三次元構造のポリウレタンを形成する性質を利用して、発泡成形品、塗料、接着剤等として広く用いられている。特にこれを原料とするポリウレタン塗料は、耐摩耗性、密着性、耐薬品性、耐溶剤性、柔軟性、電気絶縁性等に優れた塗膜を形成するので、高い利用価値を有する。

これらの有機ポリイソシアネートのうち、脂肪族系及び脂環族系ジイソシアネートから誘導されたポリイソシアネートは、無黄変性で屋外塗料として好適に使用されているが、脂肪族系の例えばヘキサメチレンジイソシアネート(以下HDIと略記する)から誘導されたポリイソシアネートは、極めて優れた物性のウレタン塗膜を形成するが、塗布時の初期乾燥性が悪く、そのため重ね塗りやマスキングあるいはテーピングを必要とする色分け塗装などの作業には極めて不便であり、作業能率を著しく低下させる欠点を有する。また脂環族系ジイソシアネート例えばイソホロンジイソシアネート(以下IPDIと略記する)から誘導されるポリイソシアネートはこれを用いたウレタン塗料の初期乾燥性は優れているが、得られる塗膜が硬すぎてもろく、また基材との密着性も悪いという欠点がある。したがつて、通常はこのように異なる長所及び短所を有するそれぞれのポリイソシアネートを、用途及び適用条件に応じて、それぞれの短所を補うようにブレンドして使用しているのが実情である。例えば自動車の車体の補修

や速乾性が要求される木工の分野、あるいは気温の低い冬期の塗装においては、HDIから誘導されるポリイソシアネートにIPDIから誘導されるポリイソシアネートを一部ブレンドしてポリウレタンの乾燥性を向上させる使用法が一般に行われているが、この場合には塗膜の物性の低下は避けられない。

また、IPDIから誘導されるウレタン系ポリイソシアネートとHDIから誘導されるウレタン系ポリイソシアネートとをブレンドして塗膜の性質を改良することも知られている(特公昭55-19723号公報)。

しかしながら、一般に、IPDIから誘導されるポリイソシアネート例えばトリメチロールプロパンを用いたウレタン系ポリイソシアネートは、未反応成分を留去した残留分の粘度が極めて高くなるため、取扱いに際しては加熱しなければならないが、それには特別に加熱手段を備えた装置を必要とする上に、加熱による変性を生じるおそれに伴うし、またイソシアネート基含量の低いポリイソシアネートしか得られないなどの好ましくない問題を生じる。他方、イソシアヌレート系のポリイソシアネートについては、三量化のための特殊な触媒を用いなければならないが、一般に触媒を用いると取扱いがはん雑になる上に、重合停止剤の使用、使用済触媒の汚濁除去の問題、重合を定量的に管理することの困難さに起因する品質の不安定性、それに重合の進み過ぎによる異常暴走反応の危険性などがあり、得られるポリイソシアネートを塗料にした場合も塗膜は脆く、密着性にも欠ける等の欠点がある。ビウレットポリイソシアネートについては、IPDI分子の立体障害による影響と考えられるが、尿素結合からビウレット結合への反応が完全には進みにくく、中間体の尿素ジイソシアネートの含有量が非常に高く、そのためビウレットポリイソシアネートの特徴である高イソシアネート基含有量、高官能基数かつ低粘度という特徴が生かせない。

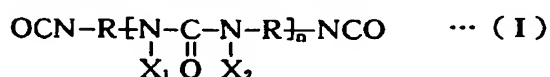
また、以上のIPDI単独系の各種タイプのポリイソシアネートは、未反応IPDIモノマーの除去が困難であつて、通常ポリイソシアネート中に2~10%のIPDIモノマーが残存している。

本発明者らは、無黄変型のポリイソシアネートで初期乾燥性にすぐれ、かつ塗膜物も良好であ

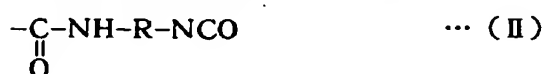
5

り、もつとも簡便な製造プロセスにより、品質上のバラツキも少ないポリイソシアネートを開発すべく、鋭意研究を重ねた結果、分子構造中にHDIとIPDIの両方から誘導された残基を特定の割合で含むポリイソシアネートを形成させることによりその目的を達しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに致つた。

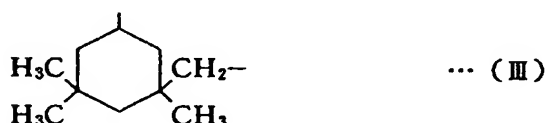
すなわち、本発明は、一般式



(式中のX<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>の一方が一般式



で示される残基、他方が水素原子であり、式中に存在する各Rの一部は、式



で示される二価の残基、残りは式



で示されるヘキサメチレン基であり、nは1～5の整数である)

で表わされ、かつ式中のRにおける式(III)で示される二価の残基と式(IV)で示されるヘキサメチレン基のモル比が1：9ないし6：4の範囲にあることを特徴とする有機ポリイソシアネートを提供するものである。

本発明の有機ポリイソシアネートの分子中の、原料として使用されたジイソシアネートから誘導された残基Rは、その一部がIPDIから2個のイソシアネート基が除かれた残基であり、他はHDIから2個のイソシアネート基が除かれた残基である。R中におけるこれらの残基の割合は、モル比で1：9ないし6：4の範囲にあることが必要である。

このような有機ポリイソシアネートは、例えばビウレット化剤1モルに対し、IPDIとHDIとの混合物から成る混合ジイソシアネート成分少なくとも5モルを加え、70～200℃の温度で反応させ、反応混合物から未反応のジイソシアネート成分を

6

除去することによって製造することができる。この際の混合ジイソシアネート成分中のIPDIとHDIとの割合は、モル比で4：1ないし1：4の範囲内で選ぶ必要がある。これよりもIPDIの割合が多くなると、未反応成分を除去した後のポリイソシアネート中にIPDI尿素二量体が多量に含まれるようになり、イソシアネート基含有率を上げることができないし、また未反応成分の残存率を1重量%以下にすることが困難になる。

10 他方、これよりもHDIの割合が多くなると所望の初期乾燥性に優れたポリイソシアネートを得ることができなくなる。特に好適なIPDIとHDIのモル比の範囲は、3：2ないし1：4である。実際の反応においては、HDIの方がIPDIよりも

15 ビウレット化剤に対する反応速度が大きくなるのでIPDIを若干多く用いるのが有利である。

本発明方法におけるビウレット化剤としては、イソシアネート基と反応してビウレット構造を形成しうる化合物、例えば水、第三級ブチルアルコール、脂肪族第一級アミンなどを用いられる。

20 本発明方法においては、ビウレット化剤1モルに対し、混合ジイソシアネート成分少なくとも5モル、通常は5～40モル、好ましくは8～30モルの範囲で使用される。この量が5モル未満になると、反応生成物の粘度が著るしく増大したり、あるいは樹脂化する傾向が大きくなるため、未反応成分の分離が困難になる。また、この量が40モルを超えるようにすると、反応混合物中のジイソシアネートの回収量が増大し、経済上不利になる。

30 本発明方法における反応温度は、70～200℃の範囲で選ぶのが必要である。70℃未満では反応速度が小さ過ぎ、実質的に尿素化合物からビウレット化合物への反応が進行しなくなるし、また200℃よりも高いと、ポリイソシアネートの高分子化

35 が起り、かつ着色が著るしくなる。

本発明方法においては、反応を無溶媒で行うことができるが、所望ならば溶媒を用いることもできる。このような溶媒としては、例えばエチレングリコールモノアルキルアセテート、リン酸トリアルキルエステルのように親水性溶媒が好ましい。特に好適な溶媒は、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びリン酸トリメチルエステルである。これらは、単独で用いてもよいし、また2種以上混合して用いてもよい。ビウレ

ット化剤として水を用いた場合、IPDIは水の反応においてHDIよりもポリ尿素の生成、固形沈殿物の生成が少なくなるため、溶媒を用いる必要はない。その他の場合、回収工程の経済性を考慮すれば、無溶媒が望ましいが、反応を円滑に進行させるためには、一般にIPDI、HDI及び水の各成分を均一に溶解する溶媒を用いるのが有利である。

過剰のジイソシアネート成分及び溶媒を使用した場合には、反応終了後未反応成分及び溶媒を除去し回収する。この操作は例えば掻き取り式薄膜蒸留装置によつて容易に行うことができる。このようにして、本発明方法に従えば、IPDI単独系のピウレットポリイソシアネートの場合に比べて、低粘度、高イソシアネート基含有量で、しかも0.7重量%以下という少ない残存未反応成分量のポリイソシアネートを得ることができる。

ところで、IPDIを単独でピウレット化剤と反応させることによりピウレットポリイソシアネートを製造する場合には、多量のIPDI尿素二量体の生成を避けることができなかったにもかかわらず、本発明方法に従い、IPDIとHDIとから成るジイソシアネート成分をピウレット化剤と反応させた場合に、反応混合物中のIPDI尿素二量体の量が大幅に減少し、反応終了後の未反応成分の回収が容易となり、ポリイソシアネート中の残存未反応成分の量を1重量%という少ない量にすることができたということは、全く予想外のことであった。

これらの事実を添付図面に従つて説明すると、第1図は、IPDIとHDIから成るジイソシアネート成分とピウレット化剤とをモル比15:1で反応させた場合のIPDI尿素二量体の生成量とジイソシアネート中のIPDI量(モル%)との関係を示すグラフである。IPDI二量体の量はゲルパーミエーションクロマトグラムのピーク面積割合(PA%)で示してある。このグラフより、IPDIピウレット・ポリイソシアネートの中にHDIが組み込まれ、IPDI尿素二量体の含有量が大幅に減少することが分る。

本発明に係る有機ポリイソシアネートは、未反応ジイソシアネート含有量及びIPDI尿素二量体含有量が極めて少なく、高いNCO含有量、高い官能基数を有し、これを例えば塗料用成分として

用いるとき、良好な初期乾燥性が得られ、またポリイソシアネート自身、比較的低粘度で流動性がよいので取扱いが作業性に優れた材料である。

このような本発明の有機ポリイソシアネートは、二液型ポリウレタン塗料の硬化剤として単独で、あるいは他の有機ポリイソシアネートと組み合わせ使用し、優れた塗膜を得ることができるばかりでなく、適当なブロック剤、例えばメチルエチルケトンオキシム、ε-カプロラクタム、フェノールなどのイソシアネート基をブロックして粉体塗料や水系塗料などの架橋剤として有効に用いることもできるので、実用上に極めて有用な物質である。

次に、実施例によつて本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例 1

IPDI1066g(4.8モル)、HDI202g(1.2モル)、ピウレット化剤としての水7.2g(0.4モル)を、酢酸メチルセロソルブとリン酸トリメチルの1:1(重量比)の混合溶媒585g中に加え、反応温度160°Cで1.5時間反応させた。反応液を薄膜蒸発缶を用いて、はじめは1.0mmHg/160°Cの圧力下、次いで0.1mmHg/200°Cの圧力下で2段階の処理を行い、未反応のIPDI、HDI及び溶媒を留去回収した。

得られたポリイソシアネートは、残存未反応成分がIPDIが1.0重量%、HDIが0.1重量%で、HCO含有量は19.6重量%(残存未反応成分を除いた補正值、以下同じ)であつた。また、このものは65°C以上の温度で流動性を有し、75重量%の酢酸エチル溶液の温度25°Cにおける粘度(以下同じ)は260cpであつた。

#### 実施例 2~5

実施例1と同じ反応条件でIPDIとHDIの混合比を第1表に示すように種々変更して反応を行った。反応後を薄膜蒸発缶を用いて実施例1と同様の操作で処理し、溶媒及び未反応のHDI及びIPDIの除去を行い、缶底液としてそれぞれのポリイソシアネートを得た。得られた各ポリイソシアネートの物性を第1表に示した。

#### 比較例 1

HDI504g(3モル)、水3.6g(0.2モル)及び酢酸メチルセロソルブとリン酸トリメチルの1:1(重量比)の混合溶媒252gを混合し、反応温度

160℃で1.5時間反応させた。反応液を薄膜蒸発缶を用いて2段階処理した。先ず0.9mmHgの減圧下、160℃で溶媒及び未反応HDIの大部分を回収し、次いで0.09mmHg、160℃で残存HDIを除去回収した。約80gのポリイソシアネートが得られ、粘度は900cp/25℃、NCO含有量24.4%、残存未反応成分は0.2%であった。

#### 比較例 2

IPDI66g (3モル)、水3, 6g (0.2モル) 及び酢酸メチルセロソルブとリン酸トリメチルの1:1(重量比)の混合溶媒333gを混合し、反応温度160℃で1.5時間反応させた。反応液を薄膜蒸発缶を用い2段階の処理を行った。先ず1.0mmHg、160℃、次いで0.08mmHg、200℃の条件下で、未反応のIPDI及び溶媒を除去回収した。2段階目の操作では、缶底液の取り出し部分を120～130℃に加熱することにより、やつと流動性のあるポリイソシアネートを取り出すことができた。このポリイソシアネートは室温では脆い固体であり、60℃ではややねばりのある物質であった。残

存IPDIはガスクロマトグラフィーによる測定で4.9%、NCO含有量18.4%、粘度950cp/25℃(酢酸エチルにより固体分濃度75%に希釈)であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による組成解析は以下のごとくであった。

未反応成分	5.0	PA%
二量体	29.5	//
三量体	40.0	//
多量体	25.5	//

(ただし、PA%はピーク面積割合である。)

第2図及び第3図は、それぞれ上記実施例1及び比較例2で得られたポリイソシアネートのGPCチャートである。このチャートから、本発明の方法で得られるものは、比較例2のものに比べてIPDI未反応成分やIPDI二量体含有量のはるかに少ないことが分る。

第1表に、実施例1～5で得られたポリイソシアネートの物性ととともに比較例1～2で得られたポリイソシアネートの物性をまとめて示す。

第 1 表

実施例		1	2	3	4	5	比較例 1	比較例 2
反応条件	IPDI HDI モル比	80 20	70 30	50 50	30 70	20 80	0 100	100 0
	ビウレット化剤	水						
	ジイソシアネート ビウレット化剤 モル比	15						
	反応温度/反応時間	160℃/1.5時間						
ポリイソ シアネー ト物性	ポリイソシアネート中 IPDI HDI モル比	60 40	50 50	30 70	20 80	10 90	0 100	100 0
	粘度cp 25℃	100%固形分		9000	6500	4000	900	—
		75%固形分*		260	160	100	45	—
	NCO含有量 (モノマー分補正) wt%	19.9 (19.7)	20.3 (20.1)	21.3 (21.2)	22.8 (22.7)	23.0 (23.0)	24.4 (24.4)	18.6 (17.6)
	残存モノマー IPDI HDI wt%	1.0 0.1	0.8 0.1	0.4 0.1	0.3 0.2	0.1 0.1	0 0.2	4.9 0

11

12

実施例		1	2	3	4	5	比較例 1	比較例 2
	1分子当りの平均NCO個数	3.0	3.0	3.2	3.0	3.0	3.0	2.6
	IPDI2量体含有量 PA%	16.5	10	5	3	—	0	29.5

## \* 酢酸エチル溶液

## 参考例

実施例 1～5、比較例 1～2 によつて得られたポリイソシアネートを使用して塗膜試験を行った。

塗料配合は全てポリオールとして大日本インキ社製アクリルポリオール、アクリデック A-801 を NCO/OH=1.0 の比率で用い、混合溶剤 (トルエン/酢酸ブチル/酢酸エチル/キシレ

\*ン/酢酸セロソルブ=30/30/20/15/5) で希釈し、フオードカップ #4 で 15 秒/25℃ に調整して塗装した。硬化乾燥時間、耐衝撃性の値は気温 20±1℃、湿度 65±5% の恒温恒湿条件下で JIS-K5400 に準じて測定又は評価を行ったものである。

それらの結果をポットライフとともにまとめて第 2 表に示す。

第 2 表

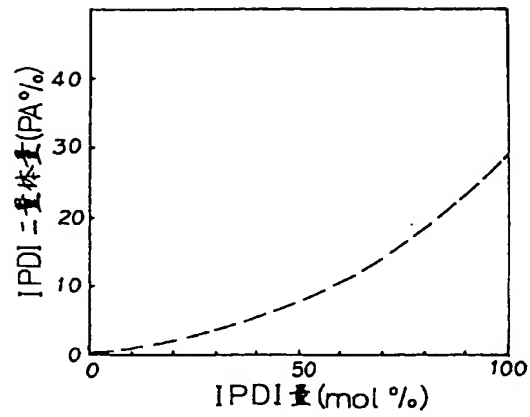
	塗膜外観	硬化乾燥時間(Hr)		ポットライフ(Hr)		耐衝撃性(cm)1/2"×500g	
		触媒なし	触媒あり	触媒なし	触媒あり	触媒なし	触媒あり
実施例 1	良好	14	11	29	24	40	30
// 2	//	16	13	29	12	50以上	50以上
// 3	//	22	13	25	10	50以上	50以上
// 4	//	25	15	25	13	50以上	50以上
// 5	//	30	20	25	10	50以上	50以上
比較例 1	//	35	21	25	9	50以上	50以上
比較例 2	やや不良	7	6	48	30	30	10以下

## 図面の簡単な説明

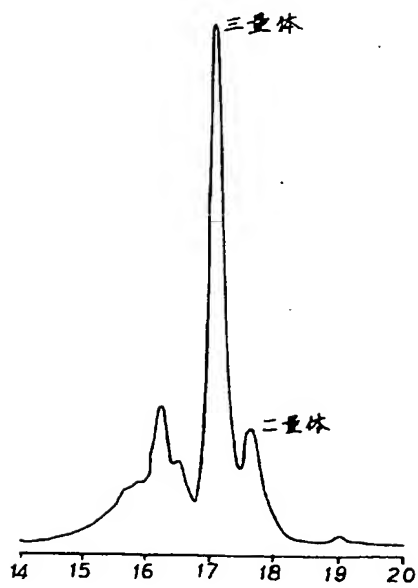
第 1 図は、IPDI と HDI とを組み合わせさせてビウレット化剤を反応させた場合の IPDI モル% とポリイソシアネート中の IPDI 尿素二量体の量 (PA

30 %) との関係を示すグラフであり、第 2 図及び第 3 図はそれぞれ実施例 1 及び比較例 2 で得られたポリイソシアネートの GPC チャートである。

第1図



第2図



第3図

